

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078005 A1

(51) 国際特許分類: C08G 73/10

[JP/JP]; 〒 3330866 埼玉県川口市芝 5 1 0 5-9
Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002083

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-036695 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木塚 尚史 (KIZUKA, Hisashi) [JP/JP]; 〒 2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 久保山 久春 (KUBOYAMA, Hisaharu) [JP/JP]; 〒 2470006 神奈川県横浜市栄区笠間 5-1-5 3-6 0 3 Kanagawa (JP). 奥村 邦雄 (OKUMURA, Kunio) [JP/JP]; 〒 8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 加藤 敏雄 (KATO, Toshio)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKED POLYIMIDE COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 架橋型ポリイミド化合物及びその用途

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a high-molecular polyimide compound soluble in a specific solvent, etc. and a process for industrially advantageously producing the compound. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An amino acid or a salt thereof is reacted with a polyamine by dehydrating condensation in an organic solvent in the presence of a protonic acid to produce a polyamine-crosslinked polyimide compound soluble in a specific solvent. Especially when a polyamine having low solubility in organic solvents, e.g., lysine or ornithine, is used, this polyamine is added before initiation of the polymerization or in an initial stage of the reaction, whereby the water contained in a starting material or generated by the dehydration reaction functions as a good solvent for the polyamine to heighten the polymerization rate.

(57) 要約: 【課題】 特定の溶媒等に溶解可能であり且つ高分子量のポリイミド化合物及び、該化合物を工業的に有利な方法で製造する方法を提供する。【解決手段】 アミノ酸又はその塩とポリアミンとをプロトン酸の存在下に有機溶剤中で脱水縮合することにより、特定の溶媒に溶解可能なポリアミンで架橋されたポリイミド化合物を製造する。特にリジン、オルニチン等の有機溶媒に対する溶解性の低いポリアミンを使用する場合は、重合反応の開始前または反応の初期の段階で該ポリアミンを添加することにより、原料中に含まれるまたは脱水反応で生成する水が該ポリアミンの良溶媒となり、重合の反応速度を大きくすることができる。



WO 2005/078005 A1

明 細 書

架橋型ポリイミド化合物及びその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、
ポリアミノ酸系樹脂等の中間体として有用なポリイミド化合物に関する。

背景技術

- [0002] ポリイミド化合物は、化粧品、香粧品基材等として用いられるポリアミノ酸を合成するための中間体として有用な化合物である。例えばポリイミド化合物を構成するこはく酸イミド単位はアミン化合物等と容易に反応することができるため、こはく酸イミド単位を有する化合物を中間体としてさまざまなグラフト基を有するポリアミノ酸を合成することができる。増粘性、皮膜形成能等といった性能の高い化粧品、香粧品原料としては高分子量を持つポリアミノ酸が好ましく、その中間体として高分子量のポリイミド化合物が望まれている。
- [0003] ポリイミド化合物の製造方法としては、たとえば、アスパラギン酸を縮合りん酸の存在下に重合させる方法(特許文献1)、アスパラギン酸を有機溶剤中で塩酸の存在下に重合させる方法(特許文献2)が挙げられる。しかしながら、これらの方法により重量平均分子量10万を超えるポリイミド化合物を得るためには長い重合時間が必要であり、さらに重量平均分子量20万を超えるものを得ることは非常に困難である。
- [0004] 分子量の大きいポリイミド化合物を得るために、ポリイミド化合物に他のモノマーを共重合させる方法があり、たとえば、アスパラギン酸とリジンを混合して加熱する方法(特許文献3)、ポリイミド化合物をDMF溶剤中でヘキサメチレンジアミンにて架橋する方法(特許文献4)が挙げられる。しかしながら、これらの方法で得られたポリイミド化合物はゲル状であり溶媒中に均一に溶解することができない。化粧品、香粧品原料としては溶媒に均一に溶解可能なポリアミノ酸誘導体が好ましく、溶媒に均一に溶解できる高分子量のポリイミド化合物が望まれていた。

特許文献1:特開平8-176297号公報

特許文献2:特開2000-169577号公報

特許文献3:US5, 284, 936公報

特許文献4:特開平7-224163号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、上記のような従来の問題点を解決し、工業的に有利な方法で製造できる高分子量のポリイミド化合物を得ることである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討を行った結果、アミノ酸又はその塩とポリアミンとをプロトン酸の存在下に有機溶剤中で脱水縮合して製造するポリイミド化合物を見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] 即ち、本発明は、以下の(1)～(14)に関する。
- (1) 非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に溶解可能なポリアミンで架橋されたポリイミド化合物。
 - (2) 前記非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に温度25℃で5質量%以上溶解可能な前記(1)記載のポリイミド化合物。
 - (3) 前記ポリイミド化合物が、こはく酸イミド重合体である前記(1)又は(2)記載のポリイミド化合物。
 - (4) 前記非プロトン性極性有機溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランを含有する溶媒である前記(1)～(3)のいずれかに記載のポリイミド化合物。
 - (5) 前記ポリアミンが、リジンまたはオルニチンである前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリイミド化合物。
 - (6) アミノ酸又はその塩をポリアミン及びプロトン酸の存在下に非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒中で脱水縮合することによって得られる前記(1)記載のポリイミド化合物。
 - (7) 前記非プロトン性極性有機溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランを含有する溶媒である前記(6)記載のポリイミド化合物。
 - (8) 前記プロトン酸が塩酸である前記(6)又は(7)記載のポリイミド化合物。
 - (9) 前記ポリイミド化合物が、こはく酸イミド重合体である前記(6)～(8)のいずれかに

記載のポリイミド化合物。

(10) 前記ポリアミンを前記アミノ酸又はその塩に対して0.05〜10mol%使用することを特徴とする前記(6)〜(9)のいずれかに記載のポリイミド化合物。

(11) 前記ポリアミンが、リジンまたはオルニチンである(6)〜(10)のいずれかに記載のポリイミド化合物。

(12) 前記(1)〜(11)のいずれかに記載のポリイミド化合物を含有する溶液。

(13) 前記(1)〜(11)のいずれかに記載のポリイミド化合物から誘導されるポリアミノ酸重合体を含有する化粧料。

(14) 前記(1)〜(11)のいずれかに記載のポリイミド化合物から誘導されるポリアミノ酸重合体を含有する外用剤。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法により得られた高分子量のポリイミド化合物は、皮膜形成能や増粘性能の高いポリアミノ酸誘導体の原料として有用である。

また本発明の方法によれば、重合反応の反応時間を短縮することができ、生産性が向上し、工業的に有利である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明は、非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に溶解可能なポリアミンで架橋されたポリイミド化合物、である。

[0010] 本発明のポリイミド化合物は、ポリアミンで架橋されているが、その架橋方法としては、特に限定されるものではないが、本発明においては、その好適な一例として、下記に説明する製造方法において、架橋させることが好ましい方法として挙げられる。

[0011] 本発明における、ポリアミンの架橋度としては、ポリイミド化合物のイミド繰り返し単位全体に対してポリアミンが0.05〜10%が架橋したものが好ましい。

[0012] 本発明のポリイミド化合物は、非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に溶解可能である。

[0013] ここで、非プロトン性極性有機溶媒としては、通常、その性質を有する非プロトン性極性有機溶媒であればよく、特に制限はないが、たとえばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、

スルホラン、ジメチルスルホン等が挙げられる。また、上記溶媒を1種以上混合して使用しても構わない。なお、ポリイミド化合物の溶解度等の面から、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランが好ましく、スルホランが特に好ましい。

[0014] また、当該非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒としては、当該溶媒と十分に混和するものであればよく、特に限定はないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、2-ペンタノン、ベンゼン、トルエン、(混合)キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

[0015] 本発明のポリイミド化合物の溶解度としては、当該溶媒にポリイミド化合物が溶解すればよく、特に制限されるものではないが、通常25℃で5質量%以上溶解するものが好ましい。使用する溶媒にもよるが、通常25℃で、5質量%以上溶ければよく、好ましくは、10質量%、より好ましくは20質量%以上溶けるものである。

[0016] 本発明のポリイミド化合物としては、特に限定されるものではないが、より具体的には、好ましいものとして、ポリイミド重合体が挙げられる。

[0017] 本発明のポリイミド化合物の分子量は、所望の特性を有する生成物が実質的に得られれば特に制限されない。一般的には、ポリイミド化合物の分子量は、2000～5000000程度が好ましく、10000～2000000程度がより好ましく、15000～1000000程度が特に好ましい。この分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで、N,N-ジメチルホルムアミド溶液中、45℃で測定し、ポリスチレン標準で求めた値である。

(使用するポリイミド化合物の分子量が低ければ、得られるポリアミノ酸重合体の分子量も低くなり、ポリイミド化合物の分子量が高ければ、得られるポリアミノ酸重合体の分子量も高くなる。)

[0018] 本発明のポリイミド化合物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、その好適な一例として、以下の方法により説明する。

本発明のポリイミド化合物は、アミノ酸又はその塩をポリアミン及びプロトン酸の存在下に非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒中で脱水縮合することによって得ら

れる。

[0019] 以下、本発明のポリイミド化合物を合成するにあたって好適な実施形態について説明する。

[0020] [1]アミノ酸

本発明で使用するアミノ酸としては、特に制限はないが、具体的には例えば、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン等が挙げられる。

これらは通常、L体、D体、D体とL体の混合物のいずれであってもよい。また、1種でもよく、2種以上の混合物でもよい。

本発明においては、アスパラギン酸が好ましいものとして挙げられる。

[0021] [2]ポリアミン

本発明で使用するポリアミンとしては特に限定されない。たとえば、リジン、オルニチン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 4-ブタンジアミンなどが挙げられる。この中で安全性の面からリジン、オルニチンが特に好ましい。

[0022] ポリアミンの使用量は、高い分子量の重合体を得られること、反応において重合体の粘度の急激な上昇を抑制しゲル化を防止できること等の点から、アミノ酸に対して0.05-10mol%のポリアミンを用いることが好ましく、0.1-2mol%のポリアミンを使用することがさらに好ましい。

[0023] ポリアミンの添加の時期については特に限定されないが、特にリジン、オルニチン等の有機溶媒に対する溶解性の低いポリアミンを使用する場合は、原料中に含まれるまたは脱水反応で生成する水の存在により該ポリアミンの溶解性を高く維持し、反応速度が大きくすることができる点で、重合開始前または重合の初期に投入することが好ましい。

[0024] [3]プロトン酸

本発明において触媒として使用するプロトン酸は特に限定されないが、たとえば塩酸、リン酸、メタンスルホン酸などが挙げられる。酸性の強さ、および揮発しやすさの点から塩酸が特に好ましい。

[0025] [4]有機溶媒

本発明で使用する有機溶媒は特に限定されないが、ポリイミド化合物を溶解する溶

媒と、原料中に存在した水および反応により生成した水を系外に除去する機能を有する脱水用溶媒の混合溶媒であることが好ましい。

[0026] ポリイミド化合物を溶解することができる溶媒は、たとえばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルスルホン等の非プロトン性極性有機溶媒が挙げられる。また、上記溶媒を1種以上混合して使用しても構わない。ポリイミド化合物の溶解度、酸触媒存在下高温での安定性の面から、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランが好ましく、スルホランが特に好ましい。

[0027] 脱水用溶媒は水と共沸する溶媒であれば特に限定されないが、たとえばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、2-ペンタノン、トルエン、(混合)キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンがあげられる。

[0028] [5]製造装置

本発明の重合体の製造は、連続式操作、回分式操作のいずれで実施してもよい。

[0029] [6]重合濃度

重合反応におけるポリイミド化合物の濃度は特に限定されないが、重合速度、ポリイミド化合物の溶解性の点から、5〜80重量%が好ましい。

[0030] [7]重合温度

本発明においては、アミノ酸(特にアスパラギン酸)とポリアミンを有機溶媒中プロトン酸触媒の存在下にて重合させることによりポリイミド化合物を得る。この重合温度は特に制限されないが、アミノ酸(特にアスパラギン酸)、ポリアミン、重合体、有機溶媒等の分解反応を抑制し、反応速度が大きい点で、好ましくは100℃〜230℃、より好ましくは140℃〜210℃、さらに好ましくは160℃〜180℃である。

[0031] [8]反応系内からの水の除去

本発明においては主に脱水縮合反応により重合体の分子量が増大する。したがって、重合を速やかに進行させるためには、原料中に含まれていた水および反応で生成した水を効率的に除去することが好ましい。水を反応系外に留去させる方法は特

に限定されないが、たとえば有機溶媒と水との共沸による留去があげられる。水との共沸による留去をおこなう場合、重合系から発生した混合気体を冷却して凝縮し、脱水や分液等により水分量を少なくしてから重合系に戻してもよい。

[0032] [9] 重合体の単離

本発明においては、反応後の重合体は有機溶媒との溶液混合物となっているが、次工程のアミン類との反応のため、溶液混合物のままであっても構わない。該混合物から重合体を単離する方法は特に限定されない。たとえば、濃縮、再沈殿などの単離方法がある。具体的には例えば、反応終了後、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、水またはこれらを組み合わせた混合溶媒中に反応混合物を導入し、析出した沈殿物を、デカンテーション、ろ過等にて分離した後さらに溶媒で洗浄し、乾燥することにより、ポリイミド化合物を得ることができる。

[0033] 本発明のポリイミド化合物は、上記のような方法により製造することができる。

[0034] 本発明のポリイミド化合物を含有する溶液とは、本発明のポリイミド化合物を前述の溶媒に溶解した溶液、である。

[0035] 本発明のポリイミド化合物は、上記のように前記溶媒に溶解することが出来るので、ポリイミド化合物自体は勿論、該化合物を溶媒に溶解した溶液の両方から誘導されるポリアミノ酸重合体の原料として好適に用いられる。

[0036] ここで、ポリアミノ酸重合体とは、本発明のポリイミド化合物から製造される。その製造方法としては、特に制限されず、例えば、以下の製造方法が挙げられる。先ず、ポリイミド化合物を適当な溶媒に溶解する。この溶媒としては、ポリイミド化合物が溶解し、アミン類との反応で副反応を起こさなければ特に限定されない。例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が用いられる。

[0037] この溶媒中で、ポリイミド化合物のイミド環に対して、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、オクタデシルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジエチルアミノプロピルアミン、N, N-ジメチルアミノエチルアミン、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、メキシメチルアミン、メキシエチルアミン、メキシプロピルアミン、アミノエトキシエタノール等のアミン類を反

応させる。ポリアミド化合物のイミド環のモル数に対して、アミン類を1倍モル添加し反応を行うと、アミン類はイミド環を開環させて付加し、側鎖のグラフト構造を形成する。

[0038] 次いで、得られた反応混合物を、貧溶媒中に排出する。この貧溶媒としては、ポリアミノ酸重合体が沈殿し、その後濾過乾燥した際に、ポリアミノ酸重合体の結晶中に残存しないような溶媒であれば特に限定されない。例えば、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール等が用いられる。上述のようにして得た沈殿を濾取し、貧溶媒で洗浄し、乾燥することにより、目的のポリアミノ酸重合体を得られる。

[0039] 本発明のポリアミド化合物から誘導されたポリアミノ酸重合体は、上記により得られたポリアミノ酸重合体それ自体、もしくは適当な溶媒に溶解した溶液等を化粧料や、外用剤に配合して使用することができる。

[0040] 当該化粧料としては、例えば、化粧料一般、具体的には化粧水、保湿液、洗顔オイル、クレンジングオイル、クレンジングミルク、クレンジングローション、マッサージオイル、モイスチャータリーム、シェービングオイル、シェービングローション、シェームース、日焼け止めローション、日焼け用オイル、ボディーローション、ボディーシャンプー、ヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、養毛オイル、ヘアオイル、ヘアムース、香油、ヘアリキッド、セットローション、ヘアスプレー、ヘアブリーチ、カラーリンス、カラースプレー、パーマネントウェーブ液、ハンドローションが挙げられる。

[0041] また、外用剤としては、外用医薬品に配合するもの全般が挙げられ、湿布剤、鎮痛剤、冷却剤、除熱剤、保温剤、消毒殺菌剤、角質軟化剤、抗真菌剤、日焼防止剤、皮膚漂白剤、皮膚着色剤、肉芽発生剤、表皮形成剤、養毛発毛剤、防臭剤、発汗抑制剤、ビタミン剤などが挙げられる。

[0042] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。なお、重合体の重合平均分子量(Mw)はポリスチレンを標準としてGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)にて測定した。

[0043] [GPC分析条件]

カラム: ShodexKD806M+KD-G

展開溶媒: N, N-ジメチルホルムアミド(0.01M LiBr)

カラム温度: 45℃

流速:0.7ml/min, 検出:RI

サンプル濃度:0.25wt%, サンプル量:100 μ l

[0044] また、反応系内からの水の除去は、重合系から発生した混合気体を冷却管にて凝縮し、水相を分液により除去した後、有機相のみを反応混合物にもどすことによりおこなった。

[0045] 本発明のポリイミド化合物の説明は以下の通りである。

該ポリイミド化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解する状態とは、液中で均一になることを示し、桐山製濾紙(No. 5A)を通過できることを言う。

実施例 1

[0046] 反応容器としては、攪拌機、ヒーター、温度計、脱水装置(ディーンスタークトラップ)、環流装置(ジムロート)及び窒素ラインを備えたセパラブル・フラスコを使用し、反応中は反応系を十分に攪拌しながら実施した。容器にL-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した後、窒素気流下に160〜170℃で10時間、共沸脱水重合を行った。反応後133gのN, N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈した。次いでメタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜熱風乾燥機にて乾燥した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、桐山製濾紙(No. 5A)を用いてろ過したところ全量通過した。重量平均分子量は51300であった。

実施例 2

[0047] L-アスパラギン酸66.6g、L-オルニチン0.93g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、溶液をろ過したところ全量通過した。重量平均分子量は279000であった。

実施例 3

[0048] L-アスパラギン酸66.6g、1, 6-ヘキサンジアミン0.66g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、溶液をろ過したところ全量通

過した。重量平均分子量は411000であった。

実施例 4

[0049] L-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、85%りん酸19.2g、水19.6gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、溶液をろ過したところ全量通過した。重量平均分子量は128000であった。

[0050] [比較例1]

L-アスパラギン酸66.6g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、溶液をろ過したところ全量通過した。重量平均分子量は71000であり分子量の大きな重合体は得られなかった。

[0051] [比較例2]

L-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、チタニル(IV)アセチルアセトナート16.4gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、溶液をろ過したところ全量通過した。重量平均分子量は10000であり分子量の大きい重合体は得られなかった。

[0052] [比較例3]

L-アスパラギン酸66.6g、1,6-ヘキサンジアミン5.8g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。反応液中でゲル化し、得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中で不均一となった。溶液をろ過したところろ過ができなかった。フィルターを通らないため、重量平均分子量実測できなかった。

[0053] [比較例4]

L-アスパラギン酸66.6g、L-リジン9.1g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した以外は実施例1と同様に操作した。反応液中でゲル化し、得られた重合体はN, N-ジメチルホルムアミド中で不均一となった。溶液をろ過したところろ過ができなかった。フィルターを通らないため、重量平均分子量実測できなかった。

た。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の製造方法により得られた高分子量のポリイミド化合物は、皮膜形成能や増粘性能の高いポリアミノ酸誘導体の原料として有用である。

また本発明の方法によれば、重合反応の反応時間を短縮することができ、生産性が向上し、工業的に有利な方法を提供することができる。

[0055] 本発明のポリイミド化合物及び該化合物を含有する溶液等から誘導されるポリアミノ酸重合体は、化粧品又は外用剤への配合成分として好適に利用できる。

より具体的には、例えば、化粧品としては、化粧水、保湿液、洗顔オイル、クレンジングオイル、クレンジングミルク、クレンジングローション、マッサージオイル、モイスチャータリーム、シェービングオイル、シェービングローション、シェームース、日焼け止めローション、日焼け用オイル、ボディーローション、ボディーシャンプー、ヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、養毛オイル、ヘアオイル、ヘアムース、香油、ヘアリキッド、セットローション、ヘアスプレー、ヘアブリーチ、カラーリンス、カラースプレー、パーマネントウェーブ液、ハンドローション等が挙げられ、外用剤としては、湿布剤、鎮痛剤、冷却剤、除熱剤、保温剤、消毒殺菌剤、角質軟化剤、抗真菌剤、日焼防止剤、皮膚漂白剤、皮膚着色剤、肉芽発生剤、表皮形成剤、養毛発毛剤、防臭剤、発汗抑制剤、ビタミン剤等の外用医薬品に配合するもの全般が挙げられ、これらに配合されて利用することが可能である。

請求の範囲

- [1] 非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に溶解可能なポリアミンで架橋されたポリイミド化合物。
- [2] 前記非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒に温度25℃で5質量%以上溶解可能な請求項1記載のポリイミド化合物。
- [3] 前記ポリイミド化合物が、こはく酸イミド重合体である請求項1又は2記載のポリイミド化合物。
- [4] 前記非プロトン性極性有機溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランを含有する溶媒である請求項1-3のいずれかに記載のポリイミド化合物。
- [5] 前記ポリアミンが、リジンまたはオルニチンである請求項1-4のいずれかに記載のポリイミド化合物。
- [6] アミノ酸又はその塩をポリアミン及びプロトン酸の存在下に非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒中で脱水縮合することによって得られる請求項1記載のポリイミド化合物。
- [7] 前記非プロトン性極性有機溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド及び／又はスルホランを含有する溶媒である請求項6記載のポリイミド化合物。
- [8] 前記プロトン酸が塩酸である請求項6又は7記載のポリイミド化合物。
- [9] 前記ポリイミド化合物が、こはく酸イミド重合体である請求項6-8のいずれかに記載のポリイミド化合物。
- [10] 前記ポリアミンを前記アミノ酸又はその塩に対して0.05-10mol%使用することを特徴とする請求項6-9のいずれかに記載のポリイミド化合物。
- [11] 前記ポリアミンが、リジンまたはオルニチンである請求項6-10のいずれかに記載のポリイミド化合物。
- [12] 前記請求項1-11のいずれかに記載のポリイミド化合物を含有する溶液。
- [13] 前記請求項1-11のいずれかに記載のポリイミド化合物から誘導されるポリアミノ酸重合体を含有する化粧料。
- [14] 前記請求項1-11のいずれかに記載のポリイミド化合物から誘導されるポリアミノ酸重合体を含有する外用剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-502108 A (Donlar Corp.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims; page 11, line 22 to page 12, line 3; page 15, lines 16 to 17 & US 5552516 A & EP 0767806 A1	1-4, 6-10, 12 13, 14
X Y	JP 2001-240671 A (Unitika Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claim 1; Par. No. [0018] (Family: none)	1-4, 6-10, 12 13, 14
X Y	JP 2003-12801 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims 1 to 16; Par. No. [0034] (Family: none)	1-12 13, 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report

12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002083

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-224163 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 August, 1995 (22.08.95), Claims 1 to 10 & US 5461085 A & EP 0658586 A1	1-12 13, 14
Y	JP 2000-169577 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 June, 2000 (20.06.00), Par. No. [0001] (Family: none)	13, 14
Y	JP 2003-2970 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 January, 2003 (08.01.03), Par. No. [0001] (Family: none)	13, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G73/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G73/00-73/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-502108 A (ドンラー・コーポレイション) 1998.02.24, 特許請求の範囲, 第11頁22行-第12 頁3行, 第15頁16-17行 & US 5552516 A & EP 0767806 A1	1-4, 6- 10, 12
Y		13, 14
X	JP 2001-240671 A (ユニチカ株式会社) 2001.09.04, 請求項1, 【0018】段落 (ファミリ ーなし)	1-4, 6- 10, 12
Y		13, 14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 <div style="float: right; width: 40%;"> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </div>		
国際調査を完了した日 25.03.2005	国際調査報告の発送日 12.4.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加賀 直人	4 J 3347
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)